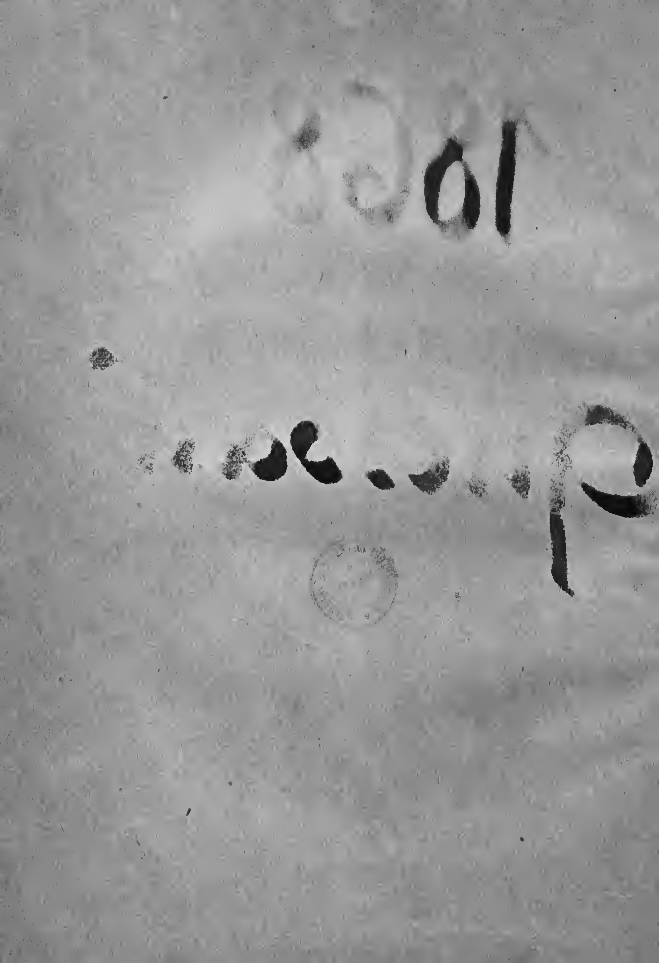
5.293
P ~~30910~~
(1868) 20

1868

Quessaud

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE * PARIS



P. 5. 293 (1868) 20

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

Présentées et soutenues à l'École de Pharmacie

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 2e CLASSE, POUR LE DÉPARTEMENT DE LA SEINE

Le jeudi 17 *décembre* 1868

PAR J. QUESSAUD

Né à Guérande (Loire-Inférieure).

DES HUILES EN GÉNÉRAL

ET DE L'HUILE D'OLIVES.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Pharmacie.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
N..	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MA FAMILLE

Témoignage d'affection.

A MES MAÎTRES

M. BOISSIER

PHARMACIEN A NANTES.

M. PONTIER

PHARMACIEN A PARIS.

Témoignage de reconnaissance.

A MES AMIS

PRÉPARATIONS.

PHARMACEUTIQUES.

I. Sirop de gomme.

Gomme arabique ou du Sénégal.	200 gr.
Sirop simple.	2000

II. Conserve de roses.

Poudre de roses rouges.	30 gr.
Eau de roses.	60
Sucre en poudre.	240

III. Extrait de gentiane.

Racine sèche de gentiane.	500 gr.

IV. Pommade citrine.

Graisse de porc.	250 gr.
Huile d'olives.	250
Mercure.	25
Acide nitrique.	50

V. Teinture éthérée de digitale.

Poudre de feuilles de digitale.	50 gr.
Éther alcoolisé à 0,76.	250

CHIMIQUES.

I. Oxyde d'antimoine cristallisé.

Antimoine métallique.	300 gr.

II. Ammoniaque liquide.

Chlorhydrate d'ammoniaque.	1000 gr.
Chaux vive.	750

III. Sulfate de cuivre ammoniacal.

Sulfate de cuivre cristallisé.	100 gr.
Ammoniaque liquide.	300
Alcool à 90°.	300

IV. Acétate de soude.

Carbonate de soude cristallisé.	250 gr.
Acide acétique concentré.	100

V. Tartrate neutre de potasse.

Bi-tartrate de potasse pulvérisé.	500 gr.
Carbonate de potasse pur.	250

MONOGRAPHIE

SUR

LES HUILES



Aperçu sur les corps gras. Huiles en général. Huile d'olives. Falsification de l'huile d'olives. Instruments destinés à apprécier les qualités des huiles et doser la richesse des graines oléagineuses.

APERÇU SUR LES CORPS GRAS.

Les huiles appartiennent à ce groupe de composés organiques que leurs propriétés physiques ont fait appeler *corps gras*, mais que leurs proprités chimiques doivent faire considérer comme des éthers : *éthers de la glycérine*.

La nature des corps gras a longtemps été ignorée. On observait bien les phénomènes qu'ils produisaient en présence de la potasse, de la soude, de la litharge ou d'une autre base ; mais on ne donnait de ces phénomènes qu'une explication imparfaite quand elle n'était pas quelquefois erronée.

En 1779, Scheele, en examinant les produits qui résultent de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, obtint un produit qu'il regarda comme une matière gommeuse particulière à certaines

huiles : il la désigna sous le nom de *principe doux des huiles.* Ce principe n'était pas la glycérine pure, mais la glycérine jointe à un mucilage gommeux, qui souvent reste en dissolution ou en combinaison avec le suc huileux.

Berthollet attribuait la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali. Il regardait « les savons comme des composés dans lesquels des bases salifiables étaient neutralisées par des matières grasses, dont l'action était analogue à celle des acides. »

Fourcroy regardait les savons et les emplâtres comme formés par l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques.

M. Braconnot rejetait les idées de Fourcroy, mais il ignorait encore le rôle de la glycérine et se bornait à dire : « Lorsqu'on fait agir un acide ou un alcali sur du suif, les trois principes qui le constituent, savoir : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à une huile très-fusible soluble dans l'alcool. »

Comme on le voit, les notions que l'on avait sur ces principes étaient des plus vagues. C'est au mémoire que M. Chevreul publia vers 1813 que l'on doit les notions actuelles sur la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras. Pour ce chimiste les matières grasses (suifs, graisses, beurres, huiles), étaient formées presque toutes par un mélange de principes immédiats :

Stéarine	donnant	par la saponification	l'acide	stéarique.
Margarine	—	—	—	margarique.
Oléine	—	—	—	oléique.
Butyrine	—	—	—	butyrique.
Caprine	—	—	—	caprique.
Caproïne	—	—	—	caproïque.
Phocénine	—	—	—	phocénique.

A ces différents acides se joignait, comme résultat de la saponification, le principe doux des huiles ou la *glycérine* combinée avec eux pour constituer ces différents corps gras.

Les mémoires publiés depuis sont venus confirmer l'exactitude des observations de M. Chevreul, et les moyens que nous possédons maintenant pour les obtenir par synthèse, ne laissent aucun doute sur la composition de ces corps.

Mais en examinant ces produits nous sommes loin de trouver en eux une similitude parfaite. Les uns sont solides et constituent ce que nous appelons : *suifs*, *beurres*, *graisses;* les autres sont liquides et forment les *huiles*. Malgré cette différence nous les trouvons toujours formés sur le même modèle, c'est-à-dire résultant de la combinaison d'un acide gras avec la glycérine. C'est en se groupant deux à deux, trois à trois et en proportions variables que ces composés se présentent à nous sous diverses formes.

Les corps gras nous sont fournis soit par le règne animal, soit par le règne végétal. C'est ainsi que nous trouvons, dans le tissu adipeux du porc, une graisse que nous appelons *lard*, qui se trouve immédiatement sous la peau ; et une autre plus solide, nommée *panne*, placée près des côtes, des intestins et des reins. C'est cette dernière qui nous donne l'axonge que nous employons en pharmacie. Les ruminants nous fournissent le *suif*.

Nous remarquons que les graisses retirées des animaux sont solides ; il faut cependant en excepter l'huile de poissons et l'huile de pied de bœuf. Si nous examinons maintenant les produits fournis par les graines des végétaux, nous les trouvons généralement fluides, du moins à la température de notre climat : *huile d'olives*, *de noix*, *de lin*.

Les propriétés qui caractérisent ces sortes de composés sont les suivantes : ils sont neutres, solides et fondent à une température peu élevée, ou bien ils sont déjà liquides ; ils sont onctueux au toucher, peu sapides, inflammables, insolubles dans l'eau et plus légers que ce liquide ; l'alcool en dissout quelques-uns : *huile de ri-*

cin, *huile de croton...*; l'éther et les essences sont leurs principaux dissolvants; ils laissent sur le papier une tache transparente non vaporisable.

En commençant nous avons considéré les corps gras comme des éthers. Or, les éthers sont des corps qui résultent de la combinaison d'un acide et d'un alcool avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique}} = \underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Ether acétique}} + 2HO$$

Si nous suivons maintenant les réactions analogues de la glycérine en présence de l'acide acétique, nous la voyons se comporter de la même manière; mais au lieu de ne former qu'un éther avec élimination de 2 équivalents d'eau, elle en forme 2, 3, avec élimination de 4, 6 équivalents d'eau, et constitue avec l'acide que nous employons : *la monoacétine*, *diacétine*, *triacétine*.

Ce dernier composé, c'est-à-dire la triacétine, dont la formule est $C^6H^5O^3, 3(C^4H^3O^3)$ est l'analogue des corps gras qui se forment comme lui par la combinaison de 1 équivalent de glycérine avec 3 équivalents d'acide gras. C'est en suivant ces proportions que M. Berthelot a réalisé la synthèse de ces corps. Il procède comme il suit :

Les produits sont chauffés dans un vase clos à 100° ou à une température supérieure. On laisse refroidir et on traite le tout par le carbonate de potasse ou par un lait de chaux qui neutralise l'excès d'acide; puis on agite le mélange avec de l'éther qui extrait la combinaison, c'est-à-dire le corps gras; on évapore la solution éthérée, et on dessèche le résidu dans le vide, à une température plus ou moins élevée.

D'après ce qui précède nous pouvons donc regarder la glycérine ($C^6H^8O^6$) comme un alcool analogue aux alcools et aux sucres, mais jouissant de la propriété de se combiner à 3 équivalents d'acide, comme les sucres se combinent en général à 6 équivalents, les glycols à 2, l'alcool ordinaire à 1 équivalent. D'où la classi-

fication de ces alcools en alcools : *hexatomiques*, *triatomiques*, *diatomiques*, *monoatomiques*. La glycérine est donc aux alcools ordinaires ce que l'acide phosphorique à 3 équivalents d'eau (tribasique) est à l'acide azotique. Elle donne lieu aux mêmes réactions avec tous les acides qui constituent la série des acides gras, c'est-à-dire les acides représentés par ($C^nH^nO^4$).

Après cet aperçu sur les corps gras, il nous est facile de nous rendre compte de la composition des huiles et des diverses réactions auxquelles elles donnent lieu. C'est ce sujet que nous allons aborder. Dans cette étude, nous ne comprendrons pas ces composés que nous connaissons sous le nom d'*huiles volatiles;* car ces produits n'ont pas toujours la composition des corps gras. En effet, ils ont rapport, non-seulement aux éthers, mais aussi aux alcools et aux aldéhydes.

HUILES EN GÉNÉRAL.

CLASSIFICATION. — PROPRIÉTÉS. — PRÉPARATION. — ORIGINE.

Les huiles, comme nous l'avons vu, sont des produits en général liquides à la température de nos climats. Quelques-unes, comme l'*huile de palmes*, l'*huile de coco*, extraites de produits exotiques, se présentent sous la forme solide. Leurs propriétés sont celles des corps gras. Leur densité est comprise entre 0,90 et 0,94.

Avant d'en énumérer les principales sortes, nous pouvons tout d'abord les diviser en deux groupes : celles qui ne doivent leurs propriétés qu'aux corps gras : *huile d'olives*, d'*amandes douces*, de *lin;* celles dans lesquelles aux corps gras vient s'ajouter une propriété thérapeutique spéciale, comme dans les *huiles de ricin*, de *croton*, de *foie de morue*.

L'*huile d'olives* obtenue par expression du sarcocarpe et de l'amande de l'*olea europæa*, constitue un liquide d'un jaune ver-

dâtre, d'une saveur douce et agréable. Sa densité est de 0,917 à 15°. Ce produit mérite une étude particulière; nous essaierons de le traiter plus loin.

L'*huile d'amandes douces* est extraite par expression des amandes douces et amères de l'*amygdalus vulgaris*. Elle est fluide, d'un jaune clair, sans saveur, sans odeur. Sa densité est de 0,918 à 15°. Elle se fige à — 25°. Elle s'émulsionne facilement en présence d'une matière mucilagineuse, et forme ce que nous connaissons sous le nom d'émulsions, de loochs.

L'*huile d'arachide* s'extrait des semences de l'*arachis-hypogœa* (légumineuses). Elle est employée pour falsifier l'huile d'olives. Comme elle possède la même densité, se congèle à la même température, ne forme pas chapelet par l'agitation, et se comporte à peu près de la même manière en présence de l'acide sulfurique, on comprend la difficulté de reconnaître la fraude.

L'*huile de colza* est le produit de l'expression des semences du *brassica campestris oleïfera*. Elle se solidifie à — 6°,25. Sa densité est de 0,913 à 15°. Elle est employée pour l'éclairage et les usages culinaires.

L'*huile d'œillette* provient des graines du pavot, *papaver somniferum*. Comme les précédentes, elle est obtenue par expression. Elle a une saveur agréable. Sa densité est de 0,925 à 15°. Elle se solidifie à — 18°, se dissout dans 25 p. d'alcool froid et dans 6 p. d'alcool bouillant. Cette huile ne possède pas les propriétés toxiques des autres parties de la plante qui la fournit; aussi est-elle employée comme l'huile d'olives.

L'*huile de lin*, retirée des semences du *linum usitatissimum* est d'un jaune clair, si on l'exprime à froid; mais, obtenue par l'action de la chaleur, elle devient brune. Sa densité est de 0,939 à 12°. Elle se congèle à — 16°. Elle est soluble dans 5 p. d'alcool bouillant, 40 p. d'alcool froid et 1,6 p. d'éther. A cette huile, nous joindrons les huiles de noix, chenevis, qui jouissent de propriétés

L'*huile de palme* est extraite du fruit de l'*elæis guineensis* (palmiers). Solide, et d'une eouleur d'un jaune orangé, cette substanee est formée de glycérine unie à l'acide palmitique (analogue à l'acide margarique).

L'*huile de coco* est obtenue en faisant bouillir avee de l'eau les amandes écrasées du fruit du *cocos nucifera* (palmiers). Elle est de eonsistanee butyreuse; elle fond à 20°.

L'*huile de muscade* ou *beurre de muscade* provient de l'expression, entre des plaques chaudes, des semences du *myristica moschata*. Elle est solide, jaune, rougeâtre et formée principalement de myristine.

L'*huile de ricin* est obtenue, eomme les préeédentes, par l'expression de la semence du *ricinus communis* (euphorbiaeées); mais, comme elle est très-visqueuse, l'opération demande à être conduite lentement et graduellement.

Elle est épaisse, visqueuse, peu eolorée, d'une odeur peu manifeste, sa saveur fade ne doit pas présenter d'âcreté. Sa densité est de 0,926 à 12°. Elle est entièrement soluble dans l'aleool. Par la saponification, elle donne de la glycérine et de l'aeide *ricinolique ;* saponifiée et chauffée avee un exeès d'aleali, elle donne lieu à une vive réaction. Il reste comme résidu une matière grise, qui est du sébate de potasse, et il passe à la distillation un alcool étudié par M. Bouis (l'aleool caprylique) $C^{16}H^{18}O^{2}$, homologue de l'alcool ordinaire.

L'huile de ricin est un purgatif assez doux, que l'on emploie à la dose de 15 à 60 grammes.

A côté de eette huile, nous pouvons signaler l'*huile d'épurge* obtenue par l'expression des graines de l'*euphorbia lathyris*. Ces graines sont elles-mêmes employées en nature pour produire un effet purgatif.

L'*huile de croton* que l'on obtient par l'expression des semenees du *croton tiglium* (euphobiaeées), constitue un liquide jaune, d'une odeur désagréable et d'une grande âereté. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Elle contient de l'acide crotonique.

Cette huile demande à être employée avec réserve. En frictions sur la peau, elle donne lieu à une éruption vésiculaire; employée à l'intérieur, à la dose de quelques gouttes, elle purge violemment.

Outre le procédé par expression, on a encore recours, pour l'obtenir, à la méthode de déplacement en employant pour véhicules tantôt l'alcool, tantôt l'éther, tantôt le sulfure de carbone.

L'*huile de foie de morue* est obtenue suivant différents modes, des foies de poissons appartenant au genre *gadus*, et principalement du *gadus morrhua*. Cette huile a été le sujet d'un grand nombre de travaux. Je me contenterai de constater ici la présence de l'iode, qu'elle renferme dans les proportions de 3 à 4 dix-millièmes (M. de Jongh). On a prétendu y reconnaître la présence de traces de phosphore, mais, d'après M. Personne, ce corps y serait contenu à l'état de phosphate alcalino-terreux.

Comme nous l'avons vu déjà, les huiles sont fournies par le règne végétal, nous avons signalé les exceptions. Ces produits sont renfermés dans des cellules qui constituent le tissu animal ou végétal; aussi faut-il pour les obtenir rompre ce tissu par la mouture ou par la dilatation en le soumettant à l'action de la chaleur. Pour séparer ces produits (je parle particulièrement ici des huiles végétales), on a généralement recours à l'expression; mais, comme nous l'avons fait remarquer déjà pour l'huile de ricin, il faut qu'elle se fasse lentement et graduellement. On renferme ordinairement les substances décortiquées et moulues dans une toile forte de coutil.

Quand les huiles sont solides, il faut élever la température; la chaleur, en les fluidifiant, les met dans les mêmes conditions qu'une huile liquide. C'est ainsi que l'on obtient le beurre de cacao et le beurre de muscade. Il suffit d'exprimer, entre deux plaques chaudes, les semences convenablement divisées et renfermées dans un sac de crin. Quelquefois, pour faciliter la sortie de l'huile, on forme une pâte avec la matière que l'on veut soumettre à l'expres-

sion, sur laquelle on verse 1/5ᵉ de son poids d'eau bouillante : le tout est disposé comme il a été dit, et soumis à la presse entre des plaques que l'on a chauffées au moyen de l'eau bouillante.

En signalant la chaleur comme un moyen prompt et facile pour obtenir les huiles solides, nous devons faire remarquer que, pour celles qui ne présentent pas cet état, il faut éviter de l'employer. Car les huiles ainsi obtenues, si elles ne sont pas encore sensiblement altérées, du moins elles ont acquis une grande tendance à rancir.

Outre la chaleur et l'expression, on a encore recours, dans certains cas, à l'action de dissolvants qui sont principalement l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. C'est à ces véhicules que l'on a recours quelquefois, comme nous l'avons dit plus haut, pour obtenir l'huile de croton.

Les huiles obtenues par expression contiennent toujours des matières organiques entraînées avec le suc huileux. Ces produits, en contact avec l'huile, ne tarderaient pas à l'altérer, si on n'avait soin de les faire disparaître, sinon entièrement, du moins en majorité (car il est très-difficile, pour ne pas dire impossible, d'en dépouiller l'huile complétement). C'est même à ces substances hétérogènes qu'on attribue généralement la décomposition des matières grasses, décomposition due à une sorte de fermentation qui nous donne un produit altéré (l'huile rance).

Pour purger ces huiles de la majeure partie des matières parenchymateuses qu'elles contiennent, le simple repos suivi de la décantation suffirait. Mais, pour les rendre plus pures et en particulier plus propres à l'éclairage, on épure ces produits en les battant avec 2 ou 3 p. 0/0 de leur poids d'acide sulfurique concentré, et dirigeant sur le mélange un courant de vapeur d'eau. L'acide sulfurique charbonne les matières mucilagineuses qui viennent se déposer par le repos, et sont entraînées avec l'acide et l'eau, sous forme d'une masse noire et épaisse rassemblée au fond du vase, au-dessous de l'huile devenue limpide. Il ne reste plus qu'à séparer par la décantation.

En parlant des huiles, nous avons omis certains produits, qui, sous plusieurs rapports leur ressemblent, mais qui cependant ont une composition plus complexe : ainsi, par exemple, le *blanc de baleine*, qui se trouve à l'état liquide dans les sinus du crâne du Cachalot, et qui, lorsque l'animal meurt, se solidifie pour constituer le produit que nous connaissons. Le plus souvent, cette substance n'est pas un produit immédiat; pure, elle constitue la *cétine*, corps gras analogue aux éthers, et formé par l'acide palmitique et un alcool particulier, lequel alcool, en raison de ses rapports de composition et de propriétés avec l'alcool et l'éther, porte le nom d'ethal, qui est l'hydrate de cétyle; d'où le blanc de baleine est un *palmitate de cétyle*. Soit encore la *cire*, produit secrété par les abeilles ouvrières, qui sert à former les rayons où ces hyménoptères déposent leur miel. Cette subsance est formée d'un acide particulier, l'*acide cérotique* uni à un éther : le *palmitate de myricyle;* elle fond à 62° ou 63°, tandis que la *cire végétale* qui a beaucoup d'analogie avec le blanc de baleine, ne fond qu'à 82°. Cette dernière est produite par la piqûre d'un insecte du genre Coccus; on la considère comme un *cérotate de céryle*.

En mentionnant l'huile d'olives, je me suis proposé d'entrer dans quelques détails sur ce sujet; essayons donc d'entreprendre cette étude en appliquant sur cette substance l'action des divers agents chimiques : ce type nous permettra de nous rendre compte des réactions de ces agents sur les matières grasses. De plus, comme ce produit à une grande valeur commerciale et qu'il est sujet à de nombreuses falsifications, nous donnerons quelques moyens d'essai qui seront tirés des propriétés physiques du produit et des actions que les divers agents chimiques exercent sur lui. M. Chevallier nous donne d'ailleurs dans le premier volume de son traité sur les falsifications, le résumé le plus complet des moyens employés pour reconnaître la falsification des huiles.

HUILE D'OLIVES.

ORIGINE. PRÉPARATION. RÉACTIONS CHIMIQUES. USAGES.

L'huile d'olives est fournie par le fruit de l'*olea Europæa* (jasminées à fruits drupacés), qui croît surtout dans la région méditerranéenne. L'olive présente cette particularité (que possède également la baie de laurier) de posséder une amande et un sarcocarpe huileux. Ce produit nous vient particulièrement du midi où il est obtenu par différents procédés.

Dans les environs de Montpellier et d'Aix, on connaît sous le nom d'*huile vierge*, un produit excessivement rare dans le commerce (si même il existe), et que l'on obtient par une légère expression des olives écrasées. Quelquefois même, c'est l'huile qui s'est écoulée naturellement ou qui surnage les tourteaux.

Si, après avoir traité par l'eau bouillante les amandes écrasées au moulin, et les tourteaux de la première expression, on les soumet de nouveau à la presse, on obtient encore de l'huile, mais inférieure à la précédente et qui constitue l'*huile ordinaire*.

Les eaux qui ont servi à cette opération, abandonnées au repos pendant quelques jours, laissent encore surnager de l'huile que l'on recueille et à laquelle on donne le nom d'*huile d'enfer*.

En Espagne, il existe un autre procédé consistant à faire fermenter les olives fraîches, à les écraser et à les soumettre à la presse : le produit de cette expression est l'*huile fermentée*.

L'huile d'olives pure a une couleur jaune-verdâtre, une saveur douce et agréable, une odeur très-faible; sa densité est de 0,919 à 12°; elle se fige à quelques degrés au-dessous de zéro. On la regarde comme formée principalement d'oléine avec une petite quantité de margarine, dans le rapport de 3 à 1 p. 100.

Exposée à l'air, cette huile absorbe de l'oxygène et dégage de l'acide carbonique, mais elle reste liquide et devient rance. Elle

possède alors une légère réaction acide, cette altération doit sans doute être attribuée aux parties mucilagineuses qui attirent d'abord l'oxygène de l'air et éprouvent une sorte de combustion qui se propage ensuite sur l'huile même (l'humidité de l'air doit intervenir pour sa part dans cette réaction). Dans cette espèce de fermentation, une partie de l'oléine est décomposée, de la glycérine est mise en liberté et s'oxyde; l'oxygène se porte en même temps sur l'acide oléique, lui fait subir aussi une oxydation et le transforme en plusieurs produits dont les principaux sont : des acides gras volatils et odorants: acides *butyrique*, *valérique*, *caproïque*.

Théodore de Saussure fait observer que l'absorption de l'oxygène ne se fait pas également : ainsi, une huile de noix, qui, en six mois, n'avait absorbé que 20 à 30 fois son volume d'oxygène, à pu en absorber 80 volumes dans le mois suivant.

Ces phénomènes que présente l'huile d'olives et les huiles d'amandes douces, de navette, de faînes, de noisettes, ne se produisent pas constamment avec toute espèce d'huiles. En effet, si l'on abandonne à l'action de l'air de l'huile de lin par exemple, cette huile absorbe de l'oxygène; mais, au lieu de rester liquide et de rancir, elle devient plus ou moins consistante, dégage de l'acide carbonique et prend l'aspect d'une résine. Les huiles de noix, de chénevis, d'œillette, de ricin, partagent avec l'huile de lin, cette propriété due à une oléine particulière qui entre dans la composition de ces huiles et que l'on connait sous le nom d'*élaïne*.

Ces propriétés différentes font diviser les huiles en *huiles siccatives* à base d'*élaïne* et en *huiles non siccatives* à base d'*oléine*.

La chaleur, en agissant sur les huiles, donne lieu à différentes observations: si la température ne dépasse pas 260° à 300°, il ne se manifeste aucune alération notable, mais si on dépasse cette limite, il se produit une sorte d'ébullition occasionnée par le dégagement des gaz produits par la décomposition de l'huile. Sous cette influence, les corps gras sont décomposés et plus ou moins altérés; les acides margarique et oléique distillent en partie, ac-

compagnés d'acide sébacique qui est un produit constant de la décomposition de l'acide oléique. En même temps il passe à la distillation une substance solide qui fond vers 77°, et que M. Bussy appelle *margarone*. Outre ces produits, il s'en forme encore d'autres sous l'influence de décompositions secondaires, ainsi : de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et des gaz inflammables (hydrogène carboné, oxyde de carbone, huile empyreumatique). La glycérine ne résiste pas à cette température et se décompose en *acroléine* ($C^6H^4O^2$) qui pique fortement les yeux, et exerce une action irritante sur les organes respiratoires.

Ces mêmes phénomènes se passent dans la préparation de l'*Onguent de la Mère*. La décomposition des corps gras sous l'action de la chaleur doit concourir à faciliter la combinaison des acides gras avec l'oxyde de plomb pour former un oléo-margarate de plomb.

Si à l'action de la chaleur nous joignons l'influence de l'eau, aussitôt les corps gras mis en présence de celle-ci à une température de 300°, fixent une certaine quantité de cette eau sur leurs éléments qui se dédoublent en acides gras et en glycérine. De même que les éthers ne contiennent pas tout formés les éléments d'un acide libre et d'un alcool libre, de même les corps gras exigent la fixation d'une certaine quantité d'eau pour se constituer en acides gras et en glycérine.

Les acides réagissent sur les corps gras et les décomposent. L'acide sulfurique concentré donne de l'acide sulfureux avec dégagement de chaleur. Cet acide se combine à la glycérine et aux acides margarique et oléique, pour former des composés que nous appelons acides conjugués. En présence de l'eau, ces produits se dédoublent et donnent de l'acide sulfurique et de la glycérine qui restent dans la liqueur, et des acides gras qui surnagent.

L'acide azotique concentré exerce une vive action sur les huiles; étendu, il les attaque sous l'action de la chaleur, mais plus lentement. Dans cette réaction l'acide azotique agit comme oxydant, brûle du carbone et de l'hydrogène de l'huile qui disparaissent à l'état

d'acide carbonique et d'eau. L'acide azotique est réduit, à l'état de bi-oxyde d'azote qui, sous l'action de l'air se transforme en acide hypoazotique; ce nouvel acide agit alors sur l'oléine qu'il transforme en *élaïdine*. C'est à ce corps que les pommades oxygénées doivent leur consistance. En même temps que ces produits, il se forme des composés secondaires tels que : des acides acétique, butyrique, valérianique, caprique qui sont volatils, et des acides oléique et margarique plus fixes. Il se forme en outre une petite quantité de matière jaune que l'on peut séparer par l'alcool froid.

Dans la *pommade citrine*, la modification que subit la graisse est due aussi à l'action de l'acide hypoazotique qui se trouve en dissolution dans l'acide azotique avec l'azotate de protoxide et de bi-oxyde de mercure joints à un peu d'azotite. L'oléine est transformée en élaïdine qui se combine avec l'oxyde de mercure pour former de l'élaïodate de mercure; d'un autre côté, les matières grasses agissent sur l'acide azotique de l'azotate de mercure, elles agissent même sur l'oxygène du deutoxyde, le réduisent, en partie du moins, à l'état de sous-azotate de protoxide ($2Hg^2O,AzO^5,HO$) qui est le *turbith nitreux*. Cette pommade est donc un mélange d'élaïdine, de matière colorante jaune, d'élaïodate de mercure en petite quantité et de turbith nitreux.

Les bases en présence de l'huile et des corps gras donnent lieu à un composé que l'on appelle *savon*, qui n'est autre chose qu'un sel, composé de la base et d'un acide gras oléique et margarique. Dans cette décomposition, il y a comme précédemment, fixation de 6 équivalents d'eau pour produire l'acide gras et la glycérine à l'état de liberté : c'est ce dédoublement qui se produit dans la fabrication des savons, et dans la préparation de l'emplâtre simple, qui, après tout, n'est qu'un savon de plomb. En qualifiant tout à l'heure un savon du nom de sel, nous étions dans le vrai, car ces composés se comportent comme les sels; ils se modifient comme eux d'après les lois de double décomposition.

Ainsi, en décomposant un savon de soude par de l'acétate de

plomb en présence de l'eau, on obtient de l'acétate de soude et de l'oléo-margarate de plomb, qui n'est autre que l'emplâtre simple. Ce procédé pourrait être employé avec avantage, s'il ne donnait un emplâtre trop cassant; il est vrai qu'on peut toujours lui donner de la liaison par l'addition d'une petite quantité d'huile.

Nous avons vu le moyen de préparer et de purifier les huiles. Nous ajouterons qu'il faut les conserver dans un lieu frais et dans des vases parfaitement clos. Il est bon de ne pas avoir une trop grande quantité de ces produits préparés à l'avance.

Dans l'étude que nous avons faite de ces différentes huiles, nous avons vu les différents usages auxquels elles étaient destinées. Nous avons vu l'effet purgatif de l'huile de ricin et de croton, l'action irritante de cette dernière; nous avons parlé de l'huile d'olives, d'œillette, de leur emploi pour l'éclairage et pour les usages de la table. Nous les avons vues entrer dans la composition des emplâtres, nous les voyons chaque jour exploiter sur une grande échelle dans la fabrication des savons. Très-souvent on s'en sert comme dissolvant, et journellement on emploie dans la fabrication des vernis les huiles qui jouissent de la propriété de se résinifier à l'air.

FALSIFICATION DE L'HUILE D'OLIVES.

MOYENS DE LA RECONNAITRE. — INSTRUMENTS DESTINÉS A APPRÉCIER LES QUALITÉS DES HUILES ET DOSER LA RICHESSE DES GRAINES OLEAGINEUSES.

L'huile d'olives du commerce est très-souvent falsifiée. Le produit qui sert particulièrement à cette falsification est l'huile blanche ou l'huile d'œillette. On y rencontre aussi l'huile d'arachide. Voyons les divers moyens qui ont été proposés pour reconnaître la fraude.

Le plus simple, qu'il est toujours facile de pratiquer, consiste à remplir à demi une fiole à médecine de l'huile suspecte et à l'agiter

fortement. Si l'huile d'olives est pure, après quelques instants de repos, sa surface sera unie ; dans le cas de mélange, il restera autour une file de bulles d'air : elle forme alors le chapelet. L'huile d'amandes douces se comporte de la même manière, falsifiée avec l'huile d'œillette. Par ce procédé, on peut reconnaître 0,01 d'huile de pavots dans l'huile d'olives.

Le point de congélation des huiles, nous l'avons constaté, n'est pas le même pour toutes : on peut tirer parti de cette propriété pour reconnaître la pureté d'une huile. L'huile d'olives se fige à quelques degrés au-dessous de zéro, l'huile d'œillette se solidifie à — 18°. Si donc on refroidit dans de la glace, l'huile falsifiée ne se congèlera pas complètement. Un mélange composé de deux parties d'huile d'olives et d'une d'huile blanche, ne se fige pas.

Le *Diagomètre de Rousseau* peut nous fournir aussi des indications assez exactes. Cet instrument se compose d'une pile sèche pouvant communiquer à l'aide d'un fil de platine, avec une petite capsule métallique qui contient l'huile à essayer. Cette capsule est fixée sur une tige horizontale en fer, qui la fait communiquer avec le support d'une aiguille faiblement aimantée, terminée par un disque de clinquant. Sur le trajet de cette tige s'élève une autre tige verticale terminée, à la hauteur de l'aiguille, par un autre disque en clinquant. Le support de l'aiguille est placé au milieu d'un plateau de résine mobile. Pour opérer, il suffit de tourner ce plateau de résine, de manière que l'aiguille, étant dans le méridien magnétique, le petit disque qu'elle porte vienne toucher le disque de la tige verticale; il ne reste plus qu'à établir la communication. Un cercle gradué rend compte de la déviation. Or l'huile d'olives conduit 675 fois moins l'électricité que les autres huiles végétales. Il suffit d'ajouter deux gouttes d'huile de faîne ou d'œillette à 10 grammes d'huile pure pour quadrupler son pouvoir conducteur. Il est donc facile de reconnaître la pureté de l'huile d'olives.

L'*Elaïomètre de M. Gobley* a pour but de reconnaître la pureté de l'huile d'olives en se rapportant à sa densité. C'est un aréo-

mètre à tige très-déliée. Au bas de l'échelle se trouve le zéro qui correspond à la densité de l'huile de pavots qui est de 9,284 à 12°,50 (la densité de l'eau étant de 10,000); le point d'affleurement dans l'huile d'olives pure occupe le sommet de la tige et correspond à une densité de 9,216 : il porte le chiffre 50. L'intervalle est divisé en 50 parties égales, chaque division représente 1/50 d'huile d'olives pure. Si une huile marque 25°, elle doit être considérée comme contenant 25/50 d'huile d'olives, ou en rapportant à 100, 50 p. 0/0.

L'instrument est gradué à la température de 12°,5; si la température s'élève, l'huile se dilate, et les indications ne sont plus exactes : il faut donc avoir recours aux corrections. Pour 1° centigrade, la dilatation des deux huiles ou de leur mélange est de 3,6; d'où il suit que, pour une température supérieure à 12,5, il faut retrancher du degré fourni par l'élaïomètre autant de fois 3°,6 qu'il y a de degrés de température supérieure à 12°,5. Par exemple, si la température est de 15° et que l'élaïomètre marque 35 divisions, en retranchant de ce nombre 2,50 × 3,6, on a 9 divisions: nombre qu'il faut retrancher de 35, ce qui donne 26° qui représentent la densité du mélange à la température de 12°,5.

En étudiant précédemment l'action de l'acide l'hypoazotique sur l'huile dans la pommade oxygénée, et l'action de cet acide en présence de l'azotate de mercure dans la pommade citrine, nous avons vu ces produits réagir d'une manière particulière et donner à la matière grasse une consistance assez ferme par suite de la transformation de l'oléine en élaïdine. Cette propriété, découverte par M. Poutet, de Marseille, a été mise en usage pour reconnaître la falsification des huiles. On se fonde sur ce principe que l'acide hypoazotique agit seulement sur l'oléine des huiles non siccatives et ne modifie en rien l'élaïne des huiles siccatives.

La liqueur d'essai consiste en une dissolution de 6 p. de mercure dans 7 p. et demie d'acide azotique à 38°. On prend 8 grammes de ce réactif que l'on mêle à 96 grammes d'huile, et l'on agite de temps

en temps. Si au bout de sept ou huit heures la masse n'est pas solidifiée, il y a falsification. L'huile d'olives, mêlée à 10 0/0 d'huile de graines, donne une matière ayant la consistance de miel; mêlée à 5 0/0 de la même huile, la surface, à demi-solidifiée, présente l'aspect de choux-fleurs.

M. Boudet, observant que l'acide hypoazotique agissait seul, a modifié le réactif. Sa liqueur d'essai est formée de 1 p. d'acide hypoazotique pour 3 p. d'acide azotique.

L'huile des crucifères, ajoutée comme falsification, pourrait facilement se reconnaître par l'action que le principe sulfuré de ces huiles exerce sur le papier d'acétate de plomb. La marche à suivre est la suivante : on fait bouillir quelques minutes 50 grammes de l'huile que l'on veut essayer avec 4 grammes de potasse dissoute dans 40 grammes d'eau, et l'on jette le produit sur un filtre mouillé. L'eau qui s'écoule noircit le papier d'acétate de plomb, en formant un sulfure de plomb, si l'huile contenait une certaine quantité d'huile de colza, navette, moutarde.

Avant de terminer, disons quelques mots de l'oléomètre Lefebvre et de l'élaïomètre de M. Berjot.

L'appareil de Lefebvre est un véritable aréomètre. Il marque 17°, c'est-à-dire 9,170, dans l'huile d'olives pure, ce qui exprime la densité de cette huile. Il marque 25° dans l'huile d'œillette pure, c'est-à-dire 9,250, densité de cette dernière : l'eau étant représentée pas 10,000. Dans un mélange de ces deux huiles, il marquera un degré compris entre 17° et 25°. La différence entre les deux densité étant 8 : un degré au-dessus de 17° équivaudra donc à 1/8 de mélange; 2 degrés à 1/4; 4 degrés à 1/2.

L'instrument est gradué à la température de 15°. A l'aide de tables de corrections, il est facile d'obtenir des indications exactes, si la température vient à changer. L'alcoomètre centésimal peut remplacer l'oléomètre. Car les densités des huiles d'olives, d'œillette et d'arachide sont toujours comprises entre le 54° et 60° de cet instrument.

L'élaïomètre de M. Berjot est fondé sur la solubilité complète de toutes les huiles du commerce dans le sulfure de carbone. Il sert à faire l'essai des graines oléagineuses. Le procédé consiste à prendre 100 grammes de graines à essayer, à les réduire en farine à l'aide du moulin, et à les épuiser par déplacement avec le sulfure de carbone. La solution huileuse est alors placée dans une capsule tarée, que l'on soumet à l'action de la vapeur d'eau jusqu'à ce que tout le sulfure de carbone soit évaporé. L'huile reste comme résidu.

Pour se garantir des accidents que peut faire naître l'inflammation du sulfure de carbone ou de sa vapeur, il faut avoir soin de renfermer le vase qui produit la vapeur d'eau, ainsi que la lampe à alcool qui le chauffe, dans un cylindre percé de plusieurs trous et doublé de toiles métalliques.

Vu : Bon à imprimer,

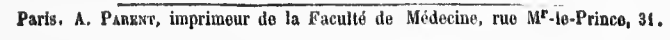
Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.



Paris. A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.

